

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

03.06.2004

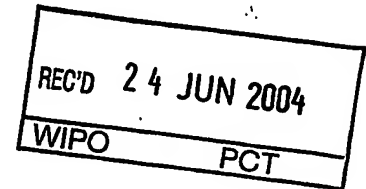
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 1 1 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 6 6 0 8 5
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 1 6 6 0 8 5]

出 願 人 住友化学工業株式会社
Applicant(s):

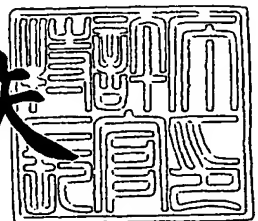


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 3 月 9 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P155929

【提出日】 平成15年 6月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/59
C09K 11/55
H01J 61/44

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 磯部 敏典

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 國本 崇

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市北原 6 住友化学工業株式会社内

【氏名】 宮崎 進

【特許出願人】

【識別番号】 000002093

【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100093285

【弁理士】

【氏名又は名称】 久保山 隆

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100113000

【弁理士】

【氏名又は名称】 中山 亨

【電話番号】 06-6220-3405

【選任した代理人】

【識別番号】 100119471

【弁理士】

【氏名又は名称】 榎本 雅之

【電話番号】 06-6220-3405

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010238

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0212949

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 紫外線励起発光素子用蛍光体

【特許請求の範囲】

【請求項1】

式 $M^1M^2M^3O_6$ (式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる2種以上またはSrまたはBaであり、 M^2 はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^3 はSiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上である。) で示される化合物に付活剤としてEuおよびMnからなる群より選ばれる1種以上が含有されてなることを特徴とする紫外線励起発光素子用の蛍光体。

【請求項2】

請求項1記載の紫外線励起発光素子用の蛍光体であって、ディオプサイド (Diopside、透輝石) と同じ結晶構造を有する蛍光体。

【請求項3】

式 $(M^1_{1-a}Eu_a)M^2M^3_2O_6$ (式中の M^1 、 M^2 および M^3 は前記と同じ意味を有し、 a は0を超え0.1以下である。) で表される化合物からなる請求項1または2に記載の蛍光体。

【請求項4】

式 $Ca_{1-b-c}Sr_bEu_cMgSi_2O_6$ (b は0.05以上0.4以下、 c は0を超え0.1以下である。) で表される化合物からなる請求項1～3のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項5】

請求項1～4のいずれかに記載の蛍光体を用いてなることを特徴とする紫外線励起発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶ディスプレイ用バックライトの冷陰極管に代表される小型の蛍光ランプおよび3波長型蛍光ランプなどの紫外線励起発光素子に好適な蛍光体に

関するものである。

【0002】

【従来の技術】

蛍光体は、液晶ディスプレイ用バックライトの冷陰極管や3波長型蛍光ランプなどの紫外線励起発光素子に用いられている。ここで、紫外線とは、波長が200nmより長く、400nmより短い範囲の光であり、紫外線励起発光素子において励起紫外線として、例えば波長254nmの水銀輝線などが用いられている。紫外線励起発光素子用蛍光体には高い輝度を示すことが求められており、CaMgSi₂O₆:Euが提案されている（例えば、特許文献1参照。）が、輝度は十分ではなかった。

【0003】

【特許文献1】

特開2002-285147号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高い輝度を示す紫外線励起発光素子用の蛍光体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく蛍光体の組成について鋭意研究を重ねた結果、アルカリ土類金属元素とMgおよび／またはZnとを含有する特定のケイ酸塩および／またはゲルマン酸塩に付活剤としてEuおよび／またはMnを含有させてなる蛍光体が、紫外線励起により高い輝度を示すこと見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】

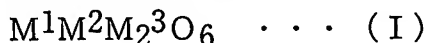
すなわち本発明は、式M¹M²M₂³O₆（式中のM¹はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる2種以上またはSrまたはBaであり、M²はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上であり、M³はSiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上である。）で表される化合物に付活剤としてEuおよびMn

からなる群より選ばれる 1 種以上が含有されてなることを特徴とする紫外線励起発光素子用蛍光体を提供する。また本発明は、ディオプサイド (Diopside、透輝石) と同じ結晶構造を有する上記記載の蛍光体を提供する。また本発明は、式 $(M^1_{1-a}Eu_a)M^2M^3_2O_6$ (式中の M^1 、 M^2 および M^3 は前記と同じ意味を有し、 a は 0 を超え 0.1 以下である。) で表される化合物からなる上記いずれかに記載の蛍光体を提供する。また本発明は、一般式 $Ca_{1-b-c}Sr_bEu_cMgSi_2O_6$ (b は 0.05 以上 0.4 以下、 c は 0 を超え 0.1 以下である。) で表される化合物からなる上記いずれかに記載の蛍光体を提供する。さらに本発明は、上記のいずれかの蛍光体を用いてなることを特徴とする紫外線励起発光素子を提供する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の蛍光体は、式 (I)



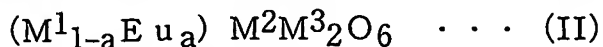
で示される化合物に付活剤が含有されてなる蛍光体である。式 (I) の M^1 は 2 価の金属元素であり、Ca、Sr および Ba からなる群より選ばれる 2 種以上または Sr または Ba であり、 M^1 が Ca の場合は紫外線励起によって高い輝度を示す蛍光体とはならない。式 (I) の M^2 は 2 価の金属元素であり、Mg および Zn からなる群より選ばれる 1 種以上である。式 (I) の M^3 は 4 価の金属元素であり、Si および Ge からなる群より選ばれる 1 種類以上である。付活剤としては、Eu および Mn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有する。

【0008】

式 (I) で示される化合物としては、ディオプサイド (Diopside、透輝石) と同じ結晶構造を有する化合物が、それ以外の結晶構造を有する化合物より輝度が高くなる可能性があり、好ましい。

【0009】

さらに付活剤としては Eu が好ましいので、式 (II)

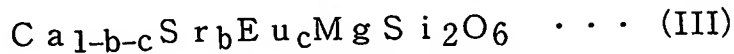


(式中の M^1 、 M^2 および M^3 は前記と同じ意味を有する。) で表される化合物か

らなる蛍光体がより好ましい。ここで、式 (II) において、 a は 0.1 以下である方がより輝度が高くなる可能性があり好ましい。ただし、 a が 0 の場合は付活剤の Eu が含まれないので蛍光体とはならない。

【0010】

さらに、前記式 (III) の M^1 としては Ca と Sr の両方が含有される場合、 M^2 としては Mg 、 M^3 としては Si が好ましいので、式 (III)



で示される化合物からなる蛍光体がさらに好ましい。ここで、式 (III) において、 b は 0.05 以上 0.4 以下の範囲、 c は 0 を超え 0.1 以下の範囲である方が輝度が高くなる可能性があり、好ましい。さらに、 b は 0.2 以上 0.4 以下の範囲、 c は 0.003 を超え 0.05 以下の範囲である方がより輝度が高くなる可能性があるのもより好ましい。

【0011】

また、本発明の蛍光体のうち平均粒径が $0.5 \mu\text{m}$ 以上 $15 \mu\text{m}$ 以下であるものはさらに輝度が高くなる傾向があるので好ましく、平均粒径が $2 \mu\text{m}$ 以上 $8 \mu\text{m}$ 以下であるものがより好ましく、 $3 \mu\text{m}$ 以上 $5 \mu\text{m}$ 以下であるものがさらに好ましい。

【0012】

次に、本発明の蛍光体の製造方法について説明する。

本発明の蛍光体は、次のようにして製造することができるが、製造方法はこれに限られるものではない。本発明の蛍光体は、焼成により、式 (I) で示される化合物に付活剤として Eu および Mn からなる群より選ばれる 1 種以上を含有させてなる蛍光体となる金属化合物混合物を焼成することにより製造することができる。すなわち、対応する金属元素を含む化合物を所定の組成となるように秤量し、混合した後に焼成することにより製造することができる。例えば、好ましい組成の一つである組成式 $\text{Ca}_{0.692}\text{Sr}_{0.296}\text{Eu}_{0.012}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体は、 CaCO_3 、 SrCO_3 、 Eu_2O_3 、 MgO 、 SiO_2 を、モル比が $\text{Ca}:\text{Sr}:\text{Eu}:\text{Mg}:\text{Si}=0.692:0.296:0.012:1:2$ となるように秤量し、混合した後に焼成することにより製造するこ

とができる。

【0013】

対応する金属元素を含む化合物としては、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、バリウム化合物、マグネシウム化合物、亜鉛化合物、ケイ素化合物、ゲルマニウム化合物として、例えば高純度（99%以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解して酸化物になりうるものかまたは高純度（純度99重量%以上）の酸化物が使用できる。

【0014】

付活剤となるEuおよびMnを含む化合物としては、例えばそれらの金属元素の高純度（純度99重量%以上）の水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものかまたは高純度（純度99重量%以上）の酸化物が使用できる。

【0015】

これらの原料の混合には、例えばボールミル、V型混合機、攪拌機等の通常工業的に用いられている装置を用いることができる。

【0016】

混合した後、例えば900℃以上1500℃以下の温度範囲にて1～100時間保持して焼成することにより本発明の蛍光体が得られる。原料に水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、ハロゲン化物、シュウ酸塩など高温で分解し酸化物になりうるものを使用した場合、本焼成の前に、例えば400℃以上900℃未満の温度範囲にて仮焼して酸化物としたり、結晶水を除去することも可能である。

【0017】

焼成雰囲気としては、特に限定されるものではないが、例えば水素を0.1～10体積%含む窒素やアルゴン等の還元性雰囲気で焼成することが好ましい。またさらに強い還元雰囲気で焼成するために、適量の炭素を添加して焼成してもよい。また仮焼の雰囲気は、大気雰囲気、還元性雰囲気のいずれでもよい。

【0018】

また、カルシウム化合物、ストロンチウム化合物、バリウム化合物、マグネシウム化合物、亜鉛化合物、ユーロピウム化合物、マンガン化合物として、フッ化

物、塩化物を用いることにより、生成する蛍光体の結晶性を高めることおよび／または平均粒径を大きくすることができる。生成する蛍光体の結晶性を高めるためおよび／または平均粒径を大きくするために、適量のフラックスを添加してもよい。フラックスとしては、例えば、 LiF 、 NaF 、 KF 、 LiCl 、 NaCl 、 KCl 、 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 NaHCO_3 、 NH_4Cl 、 NH_4I などを挙げることができる。

【0019】

さらに、上記に説明した製造方法により得られる蛍光体を、例えばボールミル、ジェットミル等を用いて粉碎することができる。また、洗浄、分級することができる。また、得られる蛍光体の輝度をさらに向上させるために、再焼成を行うこともできる。

【0020】

ここで、本発明の蛍光体を用いてなる紫外線励起発光表示素子の例として、高負荷蛍光ランプ（ランプの管壁の単位面積当りの消費電力が大きな小型の蛍光ランプ）を挙げてその製造方法について説明する。高負荷蛍光ランプの作製方法としては例えば、特開平10-251636号公報に開示されているような公知の方法が使用できる。すなわち、青色、緑色、赤色発光用各種蛍光体を、例えば、ポリエチレンオキサイド水溶液などに分散して蛍光体塗布液を作製する。この塗布液をガラス管内壁に塗布し乾燥を行ったあと、 $300\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で焼成し、蛍光体層を形成させる。これに、フィラメントを装着したのち、排気など通常の工程を経て、低圧の Ar 、 Kr や Ne 等の希ガスおよび水銀を封入して口金を取り付けて放電空間を形成させることにより、高負荷蛍光ランプを作製することができる。

【0021】

本発明によって得られる蛍光体は、例えば、紫外線（例えば、波長 254 nm の水銀輝線）の励起により青色に強く発光するので、液晶ディスプレイ用バックライトの冷陰極管に代表される小型の蛍光ランプ、3波長型蛍光ランプ等の紫外線励起発光素子用に好適である。

【0022】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0023】

比較例1

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 CaCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 MgCO_3 ）、酸化ケイ素 SiO_2 （日本アエロジル（株）製、 SiO_2 ）各原料を $\text{CaCO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{MgCO}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が $0.992:0.004:1:2$ になるように秤量し、混合した後、2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で 1200°C の温度で2時間保持して焼成した。焼成は3回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.992}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体を得た。得られた蛍光体の走査型電子顕微鏡による写真から平均粒径をインターセプト法により測定した結果、 $0.4\mu\text{m}$ であった。

【0024】

この蛍光体を波長 254nm の水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示した。得られた輝度を100とし、以下の実施例における蛍光体の輝度は相対輝度により示した。

【0025】

実施例1

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 CaCO_3 ）、炭酸ストロンチウム（和光純薬工業（株）製、 SrCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 MgCO_3 ）、酸化ケイ素 SiO_2 （日本アエロジル（株）製、 SiO_2 ）各原料を $\text{CaCO}_3:\text{SrCO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{MgCO}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が $0.932:0.06:0.004:1:2$ になるように秤量し、混合した後、2体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で 1180°C の温度で2時間保持して焼成した。焼成は3回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.932}\text{Sr}_{0.06}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体を得た。

【0026】

この蛍光体を波長 254 nm の水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示した。その相対輝度は 136 であった。

【0027】

実施例 2

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 CaCO_3 ）、炭酸ストロンチウム（和光純薬工業（株）製、 SrCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 MgCO_3 ）、酸化ケイ素（日本アエロジル（株）製、 SiO_2 ）各原料を $\text{CaCO}_3:\text{SrCO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{MgCO}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が 0.792:0.2:0.004:1:2 になるように秤量し、混合した後、2 体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で 1180℃ の温度で 2 時間保持して焼成した。焼成は 3 回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.792}\text{Sr}_{0.2}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体を得た。

【0028】

この蛍光体を波長 254 nm の水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示した。その相対輝度は 213 であった。

【0029】

実施例 3

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 CaCO_3 ）、炭酸ストロンチウム（和光純薬工業（株）製、 SrCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 MgCO_3 ）、酸化ケイ素（日本アエロジル（株）製、 SiO_2 ）各原料を $\text{CaCO}_3:\text{SrCO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{MgCO}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が 0.692:0.3:0.004:1:2 になるように秤量し、混合した後、2 体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で 1180℃ の温度で 2 時間保持して焼成した。焼成は 3 回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.692}\text{Sr}_{0.3}\text{Eu}_{0.008}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体を得た。

【0030】

この蛍光体を波長 254 nm の水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示した。その相対輝度は 226 であった。

【0031】

実施例 4

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 CaCO_3 ）、炭酸ストロンチウム（和光純薬工業（株）製、 SrCO_3 ）、酸化ユーロピウム（信越化学（株）製、 Eu_2O_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 MgCO_3 ）、酸化ケイ素（日本アエロジル（株）製、 SiO_2 ）各原料を $\text{CaCO}_3:\text{SrCO}_3:\text{Eu}_2\text{O}_3:\text{MgCO}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が 0.692:0.296:0.006:1:2 になるように秤量し、混合した後、2 体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で 1180℃ の温度で 2 時間保持して焼成した。焼成は 3 回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.692}\text{Sr}_{0.296}\text{Eu}_{0.012}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体を得た。

【0032】

この蛍光体を波長 254 nm の水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示した。その相対輝度は 231 であった。

【0033】

実施例 5

炭酸カルシウム（宇部マテリアルズ（株）製、 CaCO_3 ）、炭酸ストロンチウム（和光純薬工業（株）製、 SrCO_3 ）、フッ化ユーロピウム（和光純薬工業（株）製、 EuF_3 ）、炭酸マグネシウム（協和化学（株）製、 MgCO_3 ）、酸化ケイ素（日本アエロジル（株）製、 SiO_2 ）各原料を $\text{CaCO}_3:\text{SrCO}_3:\text{EuF}_3:\text{MgCO}_3:\text{SiO}_2$ のモル比が 0.92:0.05:0.03:1:2 になるように秤量し、混合した後、2 体積% H_2 含有 N_2 雰囲気中で 1200℃ の温度で 2 時間保持して焼成した。焼成は 2 回行った。このようにして組成式が $\text{Ca}_{0.92}\text{Sr}_{0.05}\text{Eu}_{0.03}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ で表される化合物からなる蛍光体を得た。得られた蛍光体の走査型電子顕微鏡による写真から平均粒径をインターセプト法により測定した結果、3 μm であった。

【0034】

この蛍光体を波長 2 5 4 n m の水銀輝線の紫外線により励起すると、青色の発光を示した。その相対輝度は 2 1 0 であった。

【 0 0 3 5 】

【発明の効果】

本発明の紫外線励起発光素子用の蛍光体は、紫外線励起による発光の輝度が高く、液晶ディスプレイ用バックライトの冷陰極管に代表される小型の蛍光ランプ、3 波長型蛍光ランプ等の紫外線励起発光素子に用いると、高い輝度を示す紫外線励起発光素子可以实现できるので、工業的に極めて有用である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

高い輝度を示す紫外線励起発光素子用の蛍光体を提供する。

【解決手段】

式 $M^1M^2M^3O_6$ (式中の M^1 はCa、SrおよびBaからなる群より選ばれる2種以上またはSrまたはBaであり、 M^2 はMgおよびZnからなる群より選ばれる1種以上であり、 M^3 はSiおよびGeからなる群より選ばれる1種以上である。) で示される化合物に付活剤としてEuおよびMnからなる群より選ばれる1種以上が含有されてなることを特徴とする紫外線励起発光素子用の蛍光体。式 $Ca_{1-b-c}Sr_bEu_cMgSi_2O_6$ (bは0.05以上0.4以下、cは0を超え0.1以下である。) で表される化合物からなる上記記載の蛍光体。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 1 6 6 0 8 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名 住友化学工業株式会社